



TITLE:

重い電子系異方的超伝導体のNMR-
パリティとナイトシフト(強相関伝
導系の物理 若手秋の学校,講義ノー
ト)

AUTHOR(S):

藤, 秀樹

CITATION:

藤, 秀樹. 重い電子系異方的超伝導体のNMR-パリティとナイトシフト
(強相関伝導系の物理 若手秋の学校,講義ノート). 物性研究 1998, 70(2):
146-160

ISSUE DATE:

1998-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96355>

RIGHT:

重い電子系異方的超伝導体のNMR—パリティとナイトシフト—

東京都立大学・大学院理学研究科 藤 秀樹

1 はじめに

1979年にF.Steglichらによって重い電子系超伝導体 (HFS) CeCu_2Si_2 [1] が発見されて以来、他にも UBe_{13} [2]、 UPt_3 [3]、 URu_2Si_2 [4]、 UNi_2Al_3 [5]、 UPd_2Al_3 [6] が見つかった。早18年が過ぎようとしているにもかかわらずその多彩な物理ゆえに我々物性屋の興味は尽きない。多くの実験・理論研究によりその謎に包まれたベールが次第に剥がされ、現在ではHFSは異方的な非BCS超伝導体であることは明らかになった。 CeCu_2Si_2 [7]、 UPd_2Al_3 [8, 9, 10] は偶パリティd波超伝導体、 UPt_3 [12, 11] は奇パリティ超伝導体であることが明らかとなったが、NMRはこれらのパリティの決定で重要な役割を果たしている。

HFSの特徴は、基底状態において磁性と超伝導が競合/共存し、超伝導は異方的ギャップを持つことである。 UPd_2Al_3 は $0.85\mu_B/\text{U}$ の大きなUモーメントによる反強磁性秩序[16]、 UNi_2Al_3 は $0.24\mu_B/\text{U}$ の比較的大きなモーメントによるインコメンシュレート磁気秩序 (SDW/helical)[17] と超伝導が基底状態において共存する。 UPt_3 [18]、 URu_2Si_2 [19] では中性子散乱等で磁気秩序が確認されているがモーメントの大きさは $10^{-2}\mu_B/\text{U}$ であり極めて小さいことも特徴的である。

特に、 UPt_3 において超伝導に伴う2段の比熱の跳びが明らかにされ[20]、種々の実験からA,B,C相なる超伝導多重相が存在することが明らかにされた。このような超伝導多重相は超流動 ^3He において見つかり[21]、 ^3He 同様に超伝導秩序変数に縮退した内部自由度があることは明らかで、GL現象論にもとづいた精力的な理論展開がなされている (表1) [22, 25, 26, 23, 24]。

		$\Delta(\vec{k})$	$\chi_s^a (T \leq T_c)$	$\chi_s^c (T \leq T_c)$
SBF	1D	A_{1u}	$k_x \tau_+$	\rightarrow
		A_{2u}	$k_x(k_x^2 + k_y^2)\tau_+$	\rightarrow
	2D	E_{1u}	$k_+^2 k_x \tau_-$	\searrow
		E_{2u}	$k_+^2 k_x \tau_x$	\searrow
d-wave	2D	E_{1g}	$(k_x \pm ik_y)k_x$	\searrow
	1D	A_{1g}	$k_x^2 + k_y^2 - 2k_z^2$	\searrow

表 1: UPt_3 のGL理論にもとづいて予想された秩序変数とスピン帯磁率の振る舞い。

核磁気共鳴 (NMR) は超伝導状態の性質を調べる上で極めて有効な手段の一つである。本稿では、HFSの物理現象が核磁気共鳴 (NMR/NQR) を通してどのように理解されるかを、超伝導対のパリティの同定を中心に、 UPd_2Al_3 、 UPt_3 のNMR研究を紹介する。特に、 UPt_3 は多体電子系で初めて非ユニタリー・奇パリティ超伝導体であることが明らかになったわけであるが、その経緯について詳しく述べたい。

2 常伝導・超伝導状態のNMR

2.1 ナイトシフト

ナイトシフトは外部磁場 H のもとで、電子系が核スピン系に及ぼす超微細磁場によって生じるNMR共鳴線のシフトである。一定周波数 (磁場) 下における非金属、非磁性環境の参照磁場 H_0 (周波数 ω_0) からの共鳴磁場 H_{res} (周波数 ω_{res}) のずれとして次のように定義される。

$$K = \frac{H_0 - H_{res}}{H_{res}} \quad \text{あるいは} \quad K = \frac{\omega_{res} - \omega_0}{\omega_0}. \quad (1)$$

合金のNMRでは通常周波数一定のもと磁場掃引を行うことが多い。ナイトシフトはスピン (χ_s) および軌道 (Van Vleck, χ_{vv}) 帯磁率を用い

$$K = K_s + K_{vv} \quad \text{ここで } K_s \equiv \frac{A_{hf}^s}{N_A \mu_B} \chi_s; \quad K_{vv} \equiv \frac{A_{hf}^{vv}}{N_A \mu_B} \chi_{vv}. \quad (2)$$

となり、 K と χ が温度依存するとき、温度を内挿パラメータとして K vs χ プロットを行うことによってスピンと軌道の部分を分離することができる。ところが、重い電子系のように、一体的なスピン軌道結合(SOC)が強い場合は系の状態は全角運動量 $J = L + S$ によって指定される。結晶場(CEF)により最低エネルギーの J 多重項はいくつかのクラマース2重項あるいは1重項に分裂する。この場合 K や χ の温度依存性は擬スピン J によるものであるため、スピン帯磁率を評価するのは難しくなる。

2.2 核スピン格子緩和時間

ナイトシフトは、超微細磁場の静的性質に起因したものであるが、緩和時間 T_1 は超微細磁場の量子化軸に垂直な方向の揺らぎのゼーマン周波数でのスペクトル密度に関係し、動的帯磁率の横成分の虚数部分 $Im\chi_{\perp}(q, \omega_0)$ を用いて、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_N^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{Im\chi_{\perp}(q, \omega_0)}{\omega_0}, \quad (3)$$

とかける。電子間相互作用が無視できる場合、 $A^2 = \gamma_N^2 \hbar^2 < A_q A_{-q} >, N(\epsilon)$ を状態密度、 ϵ_F をフェルミエネルギー、前述の(2)式で与えられるスピン帯磁率に関係した K_s を用いて、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{\hbar} A^2 [N(\epsilon_F)]^2 k_B T \iff \left(\frac{1}{T_1 T} \right) = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_N}{\gamma_e} \right)^2 K_s^2 \quad (4)$$

なる関係が導かれる(Korringa relation)。この関係は重いフェルミ流体においても、 g 因子の異方性が極端に大きくない場合は状態密度が増強されていることを考慮すれば、一般的に成り立っていると考えられる。

2.3 BCS超伝導体におけるNMR

BCS超伝導体はCooper対をつくる引力が電子-格子相互作用に起因しており、2電子間の相対運動の角運動量が等方的な s 波対称であることが知られている。この場合、等方的な引力ポテンシャルすなわち波数 \vec{k} に依存しない秩序変数 Δ を反映して、BCS状態密度は(図1(a))

$$N_{BCS}(E) = \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon_{\vec{k}} - E) \sim \begin{cases} \frac{N_0 |E|}{\sqrt{E^2 - |\Delta|^2}} & E \geq \Delta \\ 0 & E \leq \Delta. \end{cases} \quad (5)$$

となる。

BCS超伝導状態で、Cooper対は一重項対を形成するのでそれ自身スピン帯磁率に寄与せず、熱的に超伝導ギャップを越えて励起された準粒子が帯磁率に寄与する。従って、帯磁率の温度依存性は

$$\chi_s = -4\mu_B^2 \int_0^\infty N_{BCS}(E) \frac{df}{dE} dE \sim e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}, \quad (6)$$

となり[27]、 $T \ll T_c$ において、 χ_s は指数関数的に減少する(図1(b))。

核スピン格子緩和率も、超伝導ギャップを越えて励起された準粒子の散乱によって支配され、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar} A^2 \int_0^\infty \{N_{BCS}(E)^2 + M_s(E)^2\} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \sim e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}, \quad \text{ここで、} \quad M_s(E) = \begin{cases} \frac{N_0 \Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & E \geq \Delta \\ 0 & E \leq \Delta. \end{cases} \quad (7)$$

で、 $T \ll T_c$ では $1/T_1$ は降温とともに指数関数的に減少する。ここで M_s はコヒーレンス効果に関係した“異常状態密度”であり、 T_c 直下で、 $1/T_1$ は“Hebel-Slichter peak”あるいは“coherence peak”とよばれる異常なエンハンスを示す(図1(c))。

2.4 異方的超伝導体におけるNMR

2.4.1 秩序変数とパリティ

電子格子相互作用だけが超伝導の引力相互作用でないことは、パラマグノン・スピンの揺らぎを介したp波三重項対が超流動³Heで実現されていることでよく知られるところである。スピンの揺らぎや電荷の揺らぎなどの引力によって異方的な対形成が生じることは、古くから予測されていた[21, 28]。超伝導秩序変数（ギャップ）は一般にスピン空間で 2×2 行列で表され、

$$\hat{\Delta}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (8)$$

となるが、フェルミオンの反対称性から、スピン1重項の場合は秩序変数（対波動関数） $\hat{\Delta}(\vec{k})$ の軌道部分は \vec{k} について偶パリティ（ $\hat{\Delta}(\vec{k}) = \hat{\Delta}(-\vec{k})$ ）でなければならず、 $\hat{\Delta}(\vec{k})$ はスカラー偶関数 $\Psi(\vec{k})$ を用いて、

$$\hat{\Delta}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) \\ -\Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Psi_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) \\ -\Psi_{\downarrow\uparrow}(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} = \Psi(\vec{k})i\sigma_y \quad (9)$$

となる。一方、スピン3重項の場合、秩序変数の軌道部分は \vec{k} に関し奇パリティ（ $\hat{\Delta}(\vec{k}) = -\hat{\Delta}(-\vec{k})$ ）でなければならず、

$$\hat{\Delta}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\mathbf{d}_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) & d_z(\vec{k}) \\ d_x(\vec{k}) & d_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) \end{pmatrix} = (\mathbf{d}(\vec{k}) \cdot \vec{\sigma})i\sigma_y \quad (10)$$

となる。ここで、“ $S = 1$ ”の3重項状態の秩序変数、 $\Delta_{\uparrow\uparrow}$ 、 $\Delta_{\downarrow\downarrow}$ 、 $\Delta_{\uparrow\downarrow} = \Delta_{\downarrow\uparrow}$ はそれぞれ $|S_z = 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ 、 $|S_z = -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$ 、 $|S_z = 0\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$ のような基底関数に対応しているが、“ $S = 1$ ”はスピン空間での対称変換（回転）の際ベクトル的な性格を持つので、むしろ、対スピン量子化軸と垂直方向に z 軸を持つような基底 $\frac{|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} = |x\rangle$ 、 $i\frac{|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} = |y\rangle$ 、 $\frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} = |z\rangle$ に対応した \mathbf{d} ベクトル、 $\mathbf{d} = (d_x, d_y, d_z)$ を用いるのが一般的である。UPt₃のナイトシフトの議論をする際にはここで述べた \mathbf{d} ベクトルを用いる。

秩序変数 $\hat{\Delta}(\vec{k})$ が \vec{k} 依存性を持つことがBCS超伝導とは異なり、観測される物理量のべき乗則温度依存性はここに由来する。準粒子のエネルギー固有値 $\pm\epsilon_{\vec{k}}$ は、

$$\epsilon_{\vec{k}} = \begin{cases} \pm\sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + |\Psi(\vec{k})|^2} & (l = \text{even}), \\ \pm\sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \mathbf{d}(\vec{k}) \cdot \mathbf{d}^*(\vec{k}) \pm |\mathbf{d}(\vec{k}) \times \mathbf{d}^*(\vec{k})|} & (l = \text{odd}). \end{cases} \quad (11)$$

であり、特に $l = \text{odd}$ のとき、 $|\mathbf{d}(\vec{k}) \times \mathbf{d}^*(\vec{k})| = 0 (\neq 0)$ であるなら“ユニタリー”（“非ユニタリー”）状態と称する。“非ユニタリー”状態はギャップ $\Delta_{\uparrow\uparrow}$ 、 $\Delta_{\downarrow\downarrow}$ の大きさが異なることを意味しており自発的に2重縮退は破れている。秩序変数が \vec{k} 依存性をもつので、超伝導ギャップがフェルミ面のある方向において、線や点で消えることがありうる。状態密度は、Schmitt-Rink等[29]によって述べられるような共鳴不純物散乱によりフェルミレベル近傍に生じる有限な状態密度 N_{res} （ギャップレス状態）も併せて

$$N_s(E) = \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon_{\vec{k}} - E) \sim \frac{N_0 |E|}{\sqrt{E^2 - |\Delta(\vec{k})|^2}} \sim \begin{cases} N_{res} & \text{gapless} \\ E & \text{line zeros} \\ E^2 & \text{point zeros,} \end{cases} \quad (12)$$

となる（図1(a)）。上記式を計算する際 $\hat{\Delta}(\vec{k})$ の詳細な形が必要であり、このためには引力ポテンシャル \hat{V} の形を知る必要があるが、群論を用いることにより \hat{V} の詳細を知らずとも $\hat{\Delta}(\vec{k})$ の対称性についての知見を得ることが出来る[31, 30]。

2.4.2 偶パリティ超伝導体におけるナイトシフト

Cooper対はスピン1重項であるのでBCS超伝導体と同じようにスピン帯磁率は減少するが

$$\chi_s = -4\mu_B^2 \int_0^\infty N_s(E) \frac{df}{dE} dE \sim \begin{cases} \chi_{res}(const.) & \text{gapless} \\ T & \text{line zeros} \\ T^2 & \text{point zeros} \end{cases} \quad (13)$$

のように温度依存性は必ずしも指数関数ではない (図1(b))。

2.4.3 奇パリティ超伝導体におけるナイトシフト

平行スピン対の場合、Cooper 対を結晶軸に凍結するような異方性磁場が無視できる時には、磁場によるエネルギー、

$$E_H \sim (1/2)\chi_s |\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}|^2 \quad (14)$$

が最小 (系のエネルギー最小) になるように、磁場に追従した対スピンすなわち \mathbf{d} ベクトルの回転がおき、つねに $\mathbf{d} \perp \mathbf{H}$ となる。この場合、対スピンの量子化軸は常に磁場方向であり、対 spin-up と対 spin-down のスピン分極が超伝導状態でも存在するので [28], スピン帯磁率は基本的には常伝導状態と同じであり、 $\chi_s(0) = \chi_n(T_c)$ なる状況になる。

一方、SOC や結晶場による強い異方性磁場があるときは必ずしもこの限りではない。重い電子系のように一体的スピン軌道結合が強い系では、理論的に Cooper 対が感じるスピン軌道結合は超伝導凝縮エネルギーに比べ強いことが予想されており [32, 31, 30], \mathbf{d} ベクトル (対スピン) は結晶格子任意軸方向に凍結される。すなわち $\mathbf{d} \parallel \mathbf{H}$ では対スピンは磁場と垂直方向であるので帯磁率に寄与せず、スピン帯磁率 $\chi_s(T)$ は偶パリティの様に減少する。一般には、 \mathbf{d} ベクトルの凍結は印加磁場と異方性磁場の強弱関係で決まり、対が感じるスピン軌道結合が弱いときでもある磁場以下で帯磁率の減少が期待される。

また、三重項対 (BW (Balian-Werthamer) 状態 [33]) の場合は、Cooper 対は $(\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \uparrow), (\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow)$ および $(\vec{k} \downarrow, -\vec{k} \downarrow)$ からなるので $(\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow)$ のみが帯磁率の減少に寄与し、 χ_s は T_c での帯磁率の値の 2/3 まで減少する。

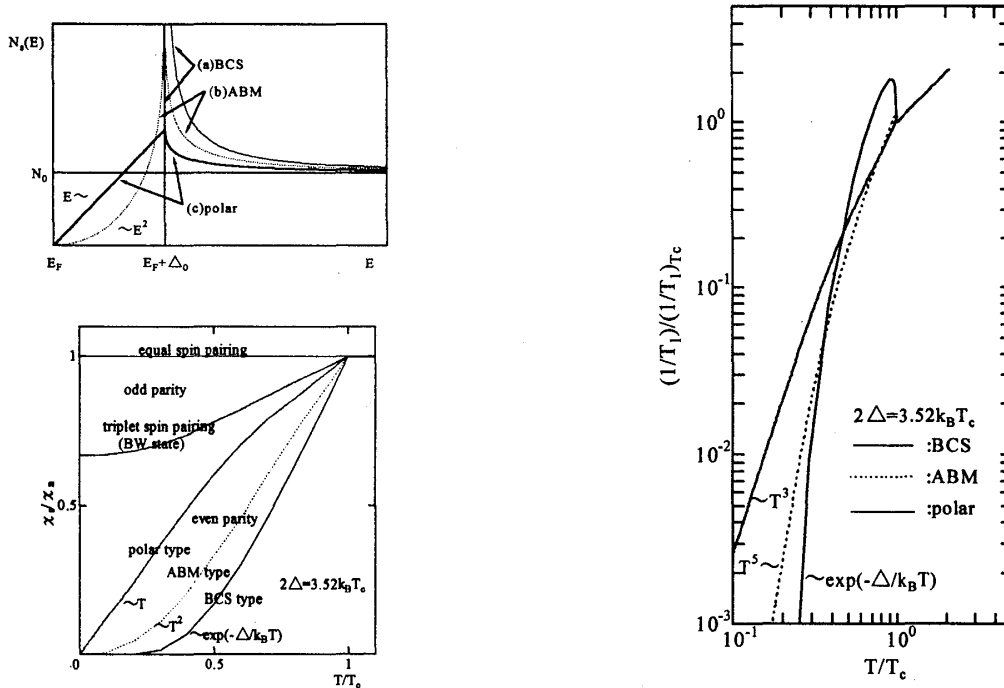


図 1: (a)BCS, polar, axial state の状態密度 (b)Odd parity と even parity (ABM, polar gap 関数は便宜上用いた) の超伝導状態のナイトシフトの振る舞い (c)BCS, polar, axial state の超伝導状態の T_1

2.4.4 核スピン格子緩和率 $1/T_1$

緩和時間についても、秩序変数の \vec{k} 依存性を反映した振る舞いが見られる。さらに、コヒーレンス効果はギャップの異方性や準粒子の寿命などの効果により弱められたりあるいは消失し、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar} A^2 \int_0^\infty N_s(E)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \sim \begin{cases} T & \text{gapless} \\ T^3 & \text{line zeros} \\ T^5 & \text{point zeros.} \end{cases} \quad (15)$$

となる (図3(b))。

3 高温でのNMRと磁気秩序について

UPd₂Al₃では14Kで $0.85\mu_B/U$ の大きなUモーメントによる反強磁性秩序状態に転移する。中性子散乱の実験によって磁気モーメントは六方晶面内で強磁性的、Al相を挟んで面間は反強磁性的に結合していることが判明している。通常、磁気転移を起こすとNMR共鳴周波数(磁場)シフトや共鳴線幅の増加が観測されるが、²⁷Al-NMR/NQRでは、反強磁性転移前後で共鳴周波数および線幅に大きな変化は見られない(図2(a))。これは、Alサイトが磁気構造的に対称的な位置にあるためである。一方、磁氣的に非対称であるPdサイトのNQRでは反強磁性転移後にPdの共鳴周波数の大きなシフトが観測され、そのスペクトルの解析から磁気モーメントが面内にあるという興味深い結果が報告されている(図2(b)) [34]。 $1/T_1$ はAl-NQRでは磁気転移近傍で磁気揺らぎによる臨界発散が観測されないが、Pd-NQRでは観測されていることも考えると、Alサイトが磁氣的に対称な位置にあり、これが幸いしてパリティやギャップの異方性についての情報を精度良く引き出すことが可能となった。

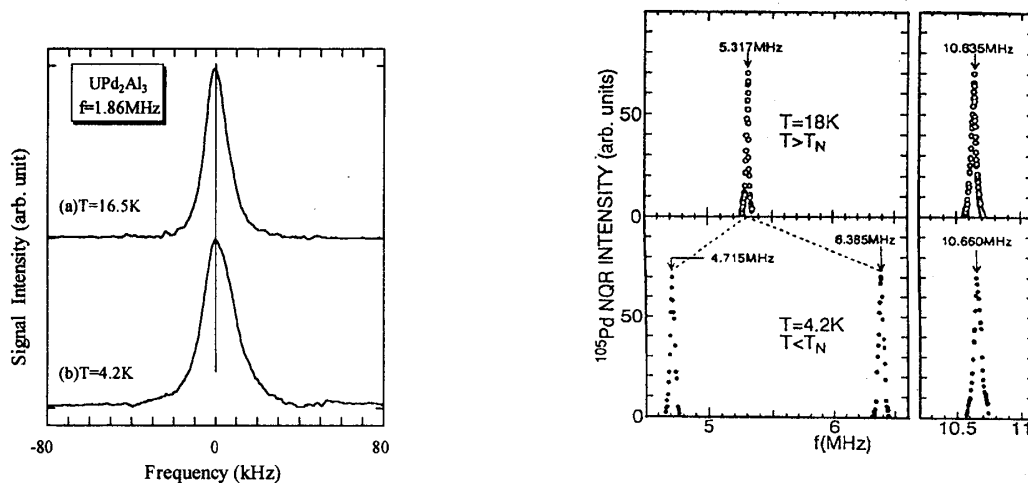
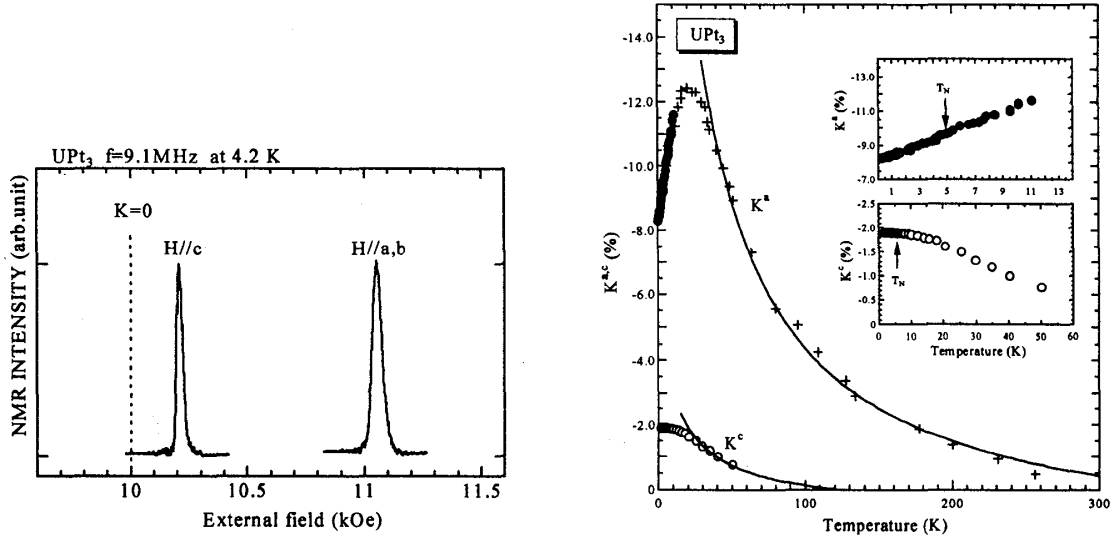
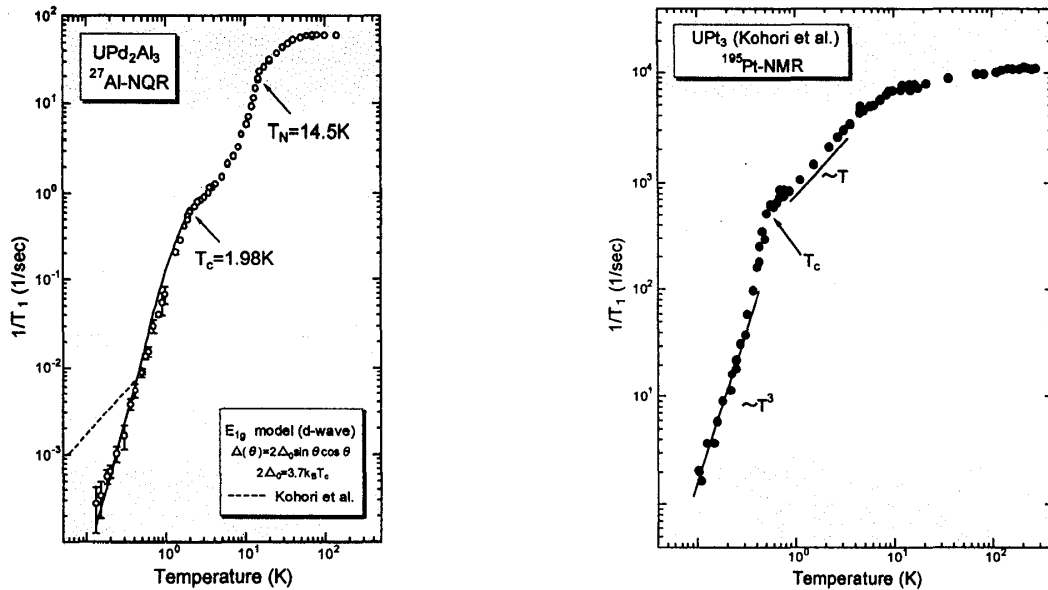


図 2: (a)UPd₂Al₃のAl-NQR スペクトル (b)UPd₂Al₃のPd-NQR スペクトル (松田ら)

UPt₃では、中性子散乱実験から 5K 以下で弱いモーメント $0.02\mu_B/U$ による反強磁性秩序状態に転移することが報告されている [18]。しかし、他の実験では静的な磁気秩序の存在を支持するような結果は得られていない。この反強磁性秩序の有無は、超伝導秩序変数の縮退を解き超伝導 2 段転移を引き起こす “symmetry breaking field” として理論的に重要である。図 3(a)に Pt-NMR スペクトルを、図 3(b)に高温での a, c-軸方向に磁場をかけた場合のナイトシフト K_a (●, +), K_c (○) の温度依存性を示す。図から明らかなように、5K においてナイトシフト及び線幅には何ら異常は観測されなかった。UPt₃と同じ磁気構造を持ち $0.6\mu_B/U$ の磁気モーメントを持つ U(Pt_{0.95}Pd_{0.05})₃において、零磁場 Pt-NMR から Pt 位置において約 45 kOe/ μ_B の内部磁場が観測されている [12]。UPt₃ではモーメントの大きさが $0.02\mu_B/U$ であるので Pt 位置では約 1.5 kOe の

内部磁場が生じることが期待される。NMRで異常が見られないのは、中性子散乱で報告されている磁気秩序が静的長距離秩序ではなく動的に揺らいでいる（準弾性的スピン揺らぎ）状態を意味する[35]。すなわち静的“symmetry breaking field”にもとづいた理論は否定される。

図 3: (a)UPt₃のPt-NMR スペクトル(b)UPt₃のナイトシフトの温度依存性図 4: (a)UPd₂Al₃の $1/T_1$ の温度変化(b)UPt₃の $1/T_1$ の温度変化

4 NMR から見た異方的超伝導の証拠

図4(a),(b)に、UPd₂Al₃とUPt₃の核スピン格子緩和時間の温度依存性を示す。低温で見られる緩和率の急激な減少は超伝導転移によるものでありコヒーレンス・ピークが見られず $1/T_1 \propto T^3$ の振る舞いが見られる。式(19)で述べたように超伝導ギャップがフェルミ面線上で消失しているような異方的超伝導であることがわかる。同様な $1/T_1 \propto T^3$ の振る舞いは他のHFSにおいても観測されている。また、UPd₂Al₃では T_c の低い試料

において T_c 以下低温で $1/T_1 \propto T$ なる舞いが見られ (図4(a)破線)、2.4.1章で述べたようなフェルミレベル近傍に共鳴不純物散乱による残留状態密度が生じていると考えられる。このような状況は、酸化物高温超伝導体において顕著に見られており定量的な議論がなされている [36]。

4.1 超伝導状態のナイトシフト

図5に UPd_2Al_3 , UPt_3 のナイトシフトの温度依存性を示す。 UPd_2Al_3 では超伝導転移後ナイトシフトは大きく減少するが、後者 UPt_3 では超伝導転移後もナイトシフトは全く変化しない。前者は偶パリティ、後者は奇パリティであることが結論される。

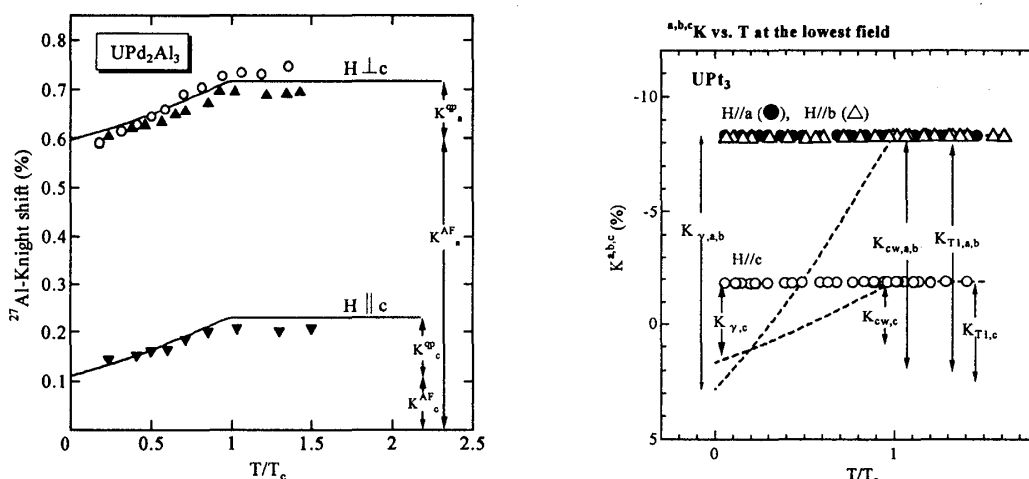


図 5: (a) UPd_2Al_3 の超伝導状態のナイトシフト, (b) UPt_3 の超伝導状態のナイトシフト

4.2 偶パリティ超伝導体 UPd_2Al_3

図5(a)にあるように、 UPd_2Al_3 ではナイトシフトが $T = 0K$ でシフトが有限に残るが、磁場印加方向によらず等方的に減少する。また、 μSR ナイトシフトも等方的に減少する [37]。等方的な上部臨界磁場 H_{c2} のパウリ・リミットの振る舞いからも [38]、偶パリティを持つことは明らかである。ここでは、残留シフトの起源および、スピン帯磁率についての半定量的な解釈について触れる。

通称“汚い超伝導体”とよばれる超伝導においては、不純物や表面散乱によるスピン軌道散乱があると超伝導状態でのナイトシフトが有限に残ることが古くから知られている (Ferrel-Anderson機構)。スピン軌道散乱の平均自由行程を l_{so} とすると次の式 [39]

$$\frac{K_s}{K_n} \simeq 1 - 2 \frac{l_{so}}{\pi \xi_0} \quad l_{so} \ll \xi_0 \quad (16)$$

で与えられる。 $\xi_0 \sim 85 \text{ \AA}$ 及び、 $K_s/K_n \sim 0.8$ より、 $l_{so} \sim 27 \text{ \AA}$ となり、他の実験から求められている平均自由行程 $l_{tr} \sim 1000 \text{ \AA}$ とは矛盾し、不純物散乱が残留シフトの主な原因ではないことがわかる。では、いかなる原因が考えられるのだろうか？ 強磁場下の実験より、20Tでのメタ磁性転移に伴い、 $1.5 \mu_B/U$ の磁気モーメントが誘起されることが分かっており、低磁場状態は重いフェルミ流体と $0.85 \mu_B$ の局在モーメントによる反強磁性状態との共存によって説明できる [40]。つまり、超伝導状態での残留シフトは反強磁性帯磁率によるもので、ナイトシフトの減少 δK はフェルミレベル近傍の重い遍歴準粒子が Cooper 対を作ることによって起きると考えられる。スピン帯磁率は

$$\chi_s(T) = \chi^{qp} + \chi^{AF} \quad (17)$$

のように書けるであろう。ナイトシフトや帯磁率の実験から直接、反強磁性帯磁率 χ^{AF} を引き出すことは困難であるので、重い準粒子による帯磁率 χ^{qp} を評価する。核スピン格子緩和率や電気抵抗率などから、 T_c 直上では十分に重いフェルミ流体であると考えられるので、次の2つの方法で重い準粒子によるスピン帯磁率を評価することが可能である。

(1) 低温電子比熱係数(状態密度)から帯磁率を評価する方法

$$\chi_\gamma^{qp} = \frac{\gamma g_J^2 \mu_N^2 J(J+1)}{\pi^2 k_B^2} \times R \quad (18)$$

において、 $\gamma = 150 \text{ mJ/mole K}^2$, $g_J \sqrt{J(J+1)} \sim 1.73$, $m_a^* \sim m_c^*$, ウィルソン比 $R = 1$ を用いることによって低温電子比熱係数から求められるスピン帯磁率は $\chi_\gamma^{qp} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ となる[41]。

(2) 核スピン格子緩和率の Korringa 則から評価する方法

式(3)に対して、異方性を考慮した乱雑位相近似(RPA)から導かれる(基本的には式(4)と同じである)。

$$\left(\frac{1}{T_1 T}\right)_\parallel = \pi k_B \hbar \left(\frac{\gamma_n}{\mu_B}\right)^2 \left(\frac{A_{hf,\perp}^s}{N_A \mu_B} \chi_{T_1\perp}^{qp}\right)^2; \quad \left(\frac{1}{T_1 T}\right)_\perp = \frac{1}{2} \pi k_B \hbar \left(\frac{\gamma_n}{\mu_B}\right)^2 \left\{ \left(\frac{A_{hf,\perp}^s}{N_A \mu_B} \chi_{T_1\perp}^{qp}\right)^2 + \left(\frac{A_{hf,\parallel}^s}{N_A \mu_B} \chi_{T_1\parallel}^{qp}\right)^2 \right\} \quad (19)$$

および、実験値 $(1/T_1 T)_\perp = 0.250$, $(1/T_1 T)_\parallel = 0.320 \text{ (1/secK)}$ から、準粒子スピン帯磁率は $\chi_{T_1\perp}^{qp} \sim 2.2 \times 10^{-3}$, $\chi_{T_1\parallel}^{qp} \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ と見積もることができる。

$\mu^+ \text{SR}$ シフトや偏極中性子散乱による帯磁率測定から、 $\chi^{qp} \sim 1.7 \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ 程度の値が得られており上記の重いフェルミ流体に基づいた評価は正しいことが分かる。超伝導状態でナイトシフトは約 $\delta K \sim 0.08 \sim 0.11\%$ と等方的な減少を示す。超微細結合定数 $A = 3.5 \text{ kOe}/\mu_B$ と式(2)より、帯磁率は $\delta\chi = 1.4 \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ と得られ、 $\mu^+ \text{SR}$ シフトや偏極中性子散乱、さらには上述の重いフェルミ流体に基づいた計算値とよく一致する。つまり、ナイトシフトの減少は、重い準粒子スピン帯磁率がCooper対の形成に伴って消失したものである。一方、 $T = 0 \text{ K}$ でも有限に残る残留シフトは反強磁性スピン帯磁率によるものであると結論される。図5(b)中の実線は、 $1/T_1$ と同じパラメータを用いて、 $2\Delta_0 = 3.7 k_B T_c$ としたときの E_{1g} 表現[31]($\Delta(T) = 2\Delta \sin \theta \cos \theta$) に対して計算したものである。

ナイトシフトの減少に磁場依存性がないことも考えあわせると、 UPd_2Al_3 は偶パリティ(スピン一重項)であると結論づけられる。緩和率の温度依存性まで考えると、超伝導ギャップがフェルミ面ライン上で消失するようなd波超伝導体であると結論される。

4.3 奇パリティ超伝導体 UPt_3

これまでに、超伝導状態のNMR[12]と μSR ナイトシフト[43]の測定から T_c 以下でシフトが減少しないことが報告され、 UPt_3 において奇パリティ・ペアの可能性を指摘されていた。しかし、不純物によるスピン軌道散乱[39]の可能性は完全には排除されていなかった[12]。実際、偶パリティd-波に基づいた理論はFerrel-Anderson機構を前提にしている[26]。また、奇パリティの理論[25, 24]においても UPt_3 ではペアが感じるスピン軌道結合が強いと考えられており、スピン帯磁率の異方的な減少が予想されていた。

前述のように5 kOe以上の磁場下ではナイトシフトは T_c 以下で変化しない(図5(b))。超伝導状態でのナイトシフトが減少しない原因として

- (i) 不純物による強いスピン軌道散乱が原因の場合
- (ii) スピン帯磁率が観測できない程度に小さい場合
- (iii) 奇パリティで対SOCが極めて弱いか存在しない場合

が考えられる。

(i) については UPd_2Al_3 で述べた式 (21) による不純物散乱の計算より、 $\xi_0 \sim 100 \text{ \AA}$ 及び、誤差 0.02 % 以内でナイトシフトが減少したと考える ($K_s/K_n \sim 0.96$) と、 $l_{so} \sim 10 \text{ \AA}$ となり、dHvA 効果より評価された $l_{tr} > 2000 \text{ \AA}$ と明らかに矛盾する。 $RRR \sim 500$ からこの試料ではクリーン・リミットであることは明らかでスピン軌道散乱は無視できる程度に小さく、シフトが減少しない原因ではありえない。

(ii) については、 UPt_3 においても 1 K 以下の低温で重いフェルミ流体の描像がよく成り立つので、 UPd_2Al_3 同様の議論が適用でき、式 (24) より $\gamma = 420 \text{ mJ/moleK}^2$, $g_J \sqrt{J(J+1)} \sim 1.73$, $m_{a,b}^* \sim 2.6m_c^*$ を用いて $\chi_{\gamma,\perp}^{qp} \sim 7.3 \times 10^{-3}$, $\chi_{\gamma,\parallel}^{qp} \sim 2.8 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ と見積もることができる。また、式からは $(1/T_1 T)_\perp = 1050$, $(1/T_1 T)_\parallel = 1810 \text{ (1/secK)}$ を用いて $\chi_{\gamma,\perp}^{qp} \sim 6.7 \times 10^{-3}$, $\chi_{\gamma,\parallel}^{qp} \sim 3.8 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ と見積もることができる。超微細結合定数 $A_\perp \sim -84.9$, $A_\parallel \sim -70.8 \text{ kOe}/\mu_B$ であるので (2) 式よりナイトシフトを求めると $K_\perp \sim -11.12 \sim -10.22\%$ および $K_\parallel \sim -3.55 \sim -4.89\%$ となる (図 5(b))。また、 UPt_3 では静的な磁気秩序は起こっていないので、高温でのナイトシフトの Curie-Weiss (CW) 的温度依存性からもスピン帯磁率を評価できる。 UPt_3 の重い準粒子のバンド幅は高々 $\sim 10 \text{ K}$ 程度であると予想されるので、この温度以上ではフェルミ縮退が解け、擬スピン分極に関係した $K_s(T)$ は近似的にキューリーワイス的に振る舞うことが予想される。一方、測定温度よりも高温に分布しているバンド間の 2 次の混成の効果は、重い電子によるバンド描像が成り立つ限り K_{vv} を与えると考えられる。すなわち、観測されるナイトシフト $K_{obs}^{a,c}(T)$ は式 (2) に従ってスピン部分 (K_s) とヴァン・ヴレック部分 (K_{vv})

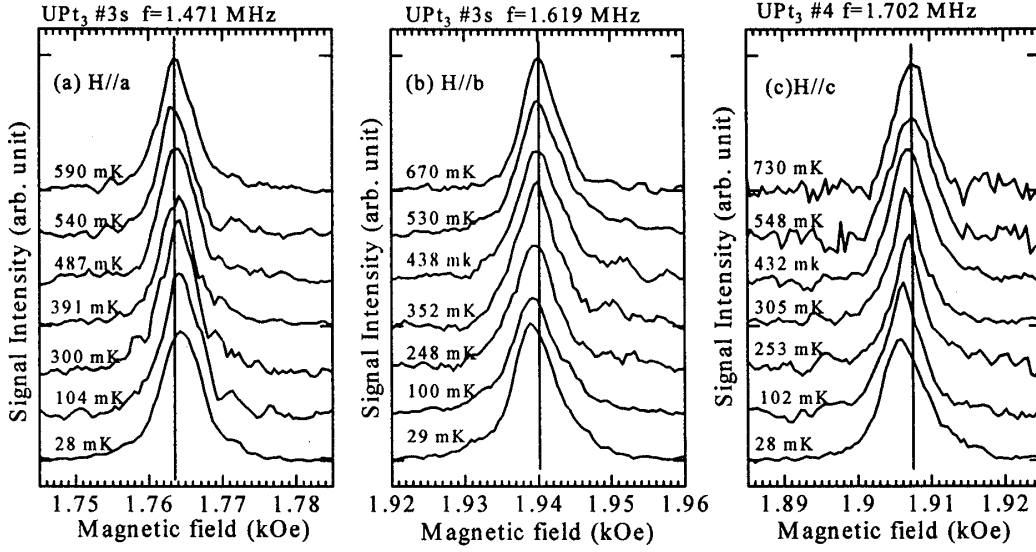
$$K_{obs}^{a,c}(T) = \frac{C^{a,c}}{T + \theta^{a,c}} + K_{vv}^{a,c} \quad (20)$$

で記述される。上記式 (20) を用いて 30 K 以上のナイトシフトのデータをフィッティングしたのが図 3(b) 中の実線であり、フィッティングパラメータ、 $\theta^a = 19.5$, $C^a = -757.4$, $\theta^c = 14.9$, $C^c = -89.8$ を用いて $K_{vv}^a \sim +1.95\%$, $K_{vv}^c \sim 0.7\%$ と求まる。つまり、スピンによるシフトは実測値より大きく、 $K_\perp(T_c) \sim -10.25\%$, $K_\parallel(T_c) \sim -2.61\%$ となり、 $\chi_{CW\perp}^{qp} \sim 7.9 \times 10^{-3}$, $K_{CW\parallel}^{qp} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ と見積もられ、前述の重いフェルミ流体における評価値と同程度である。このように、重い準粒子によるスピン帯磁率はバルク帯磁率と同程度の大きさであり、クリーンリミットであることも考えると d 波シングレットの場合、図 5(b) 中実線のように大きなナイトシフトの減少が観測されるべきである。ここで実線は、 $2\Delta_0 = 3.5k_B T_c$ としたときの E_{1g} 表現 [31, 26] ($\Delta(T) = 2\Delta \sin \theta \cos \theta$) に対して計算したものであり、クリーン・リミット d 波ではナイトシフトの結果を説明できない。また、対が感じるスピン軌道結合が強い場合の奇パリティモデル、 E_{1u} [24] や E_{2u} [25] シナリオではそれぞれ面内のスピン帯磁率 (χ_s^a) かあるいは c 軸方向の帯磁率 (χ_s^c) が T_c 以下で大きく減少することが理論的に予想されており、実験結果と矛盾する。このように、 UPd_2Al_3 と同じ考え方をするとスピン帯磁率は大きく、(ii) が原因とは考えられない。

結局、 UPt_3 において (iii) のようなクリーンリミットの奇パリティ超伝導状態が実現されており、対が感じるスピン軌道結合がそれほど強くないことを意味している。

次に、超伝導相図と秩序変数について述べる。図 6 に $H_a \sim 1.764 \text{ kOe}$, $H_b \sim 1.943 \text{ kOe}$, $H_c \sim 1.907 \text{ kOe}$ の磁場を印加した際の Pt-NMR スペクトルの温度依存性を示す [45]。スペクトル線幅は 5.9 Oe 程度と極めて狭く Pt 核による双極子相互作用による線幅 4 Oe と同程度である。図から分かるようにピーク位置は T_c 以下で H_a のとき 1 Oe ほど高磁場側に、一方、 H_b や H_c の時は 1.8 Oe 程度低磁場側にシフトする。超微細結合定数が結晶方向によらず負であることから、 H_a で見られたシフトは超伝導反磁性磁場 H_{dia} によるものであると考えられる。これとは反対に H_b や H_c で見られたシフトは準粒子スピン帯磁率の減少によるものであると考えられる。

最低温度・磁場においてさえ、スペクトルは 1.5 Oe 程度線幅が増加するだけであり、磁場が一様に侵入していることがわかる。 $H_{c2} \sim 20 \text{ kOe} \gg H \gg H_{c1} \sim 10 \text{ Oe}$ であり、また、ボルテックス間の距離 ($H \sim 2$

図 6: UPt₃の最低磁場でのスペクトルの温度依存性

kOeで $d \sim 1050 \text{ \AA}$ がロンドン侵入長($\lambda > 7000 \sim 11000 \text{ \AA}$ [43, 19])よりも極めて短い場合、ボルテックス格子による磁場分布は、NMR スペクトルの2次モーメント ΔH^2 の平方根（これは超伝導反磁性の寄与を見積もる上で良い尺度である）に関係しており[46]、

$$\sqrt{\Delta H^2} = B/\sqrt{4\pi}(d/\lambda)[1 + (2\pi\lambda)^2]^{-1/2} \sim \phi_0/\lambda^2 \sqrt{16\pi^3} \quad (21)$$

と書かれ、 $\phi_0 = hc/2e$ は磁束量子であり、 $\lambda > 7000 \text{ \AA}$ に対して $\sqrt{\Delta H^2} \leq 1.9$ となる。この値は超伝導状態でのスペクトル線幅の広がり約 1.5 Oeと同程度である。一方、ロンドン方程式に2次元アブリコソフ格子を考慮して評価される

$$H_{dia} = H_{c1} \ln(\beta e^{-1/2} d/\xi)/\ln \kappa \quad (22)$$

から、 $H_{c1} \sim 1 \text{ mT}$ 、三角格子に対して $\beta = 0.381$ 、 $d \sim 1050 \text{ \AA}$ また $\kappa \sim 100$ を用いることにより $H_{dia} \sim -1.9 \text{ Oe}$ と得られる。これらの結果は、最低磁場において H_{dia} が高々 -1.5 Oe 程度であることを意味する。

$H_a(K_a)$ 、 $H_b(K_b)$ および $H_c(K_c)$ に対するナイトシフトの温度依存性を図7に示す。図8は同一単結晶試料より得られた超伝導多重相図と秩序変数（後述）の概念図である[47]。影部はナイトシフトに減少が見られた磁場および温度領域を意味する。ここで、ナイトシフトの減少が前述の重いフェルミ流体から見積もられた値より1/100程度であり極めて小さいことに気付くと思うが、この件については最後の章で触れたい。

実験的に、超伝導多重相におけるそれぞれの相に対応した \mathbf{d} ベクトルを決定することができる。以下に、図7のナイトシフトの結果を列挙する。

1. $H \parallel a$ (H_a)

- (a) $H_a > 5 \text{ kOe}$, $T < T_c$ (C相) では $|K_a|$ は不変。
- (b) $H_a \leq 5 \text{ kOe}$, $T_{c2} < T < T_{c1}$ (A相) では $|K_a|$ は不変。
- (c) $H_a \leq 5 \text{ kOe}$, $T < T_{c2}$ (B相) では $|K_a|$ は超伝導反磁性に支配され増加。

2. $H \parallel 45^\circ$ (H_{45°)

- (a) $H_{45^\circ} \sim 1.9 \text{ kOe}$, $T < T_{c1}$ (A-B相) では $|K_b|$ は不変であるが、 $|K_a|$ と $|K_b|$ の中間の値を持つ。

3. $H \parallel b$ (H_b)

- (a) $H_b > 5 \text{ kOe}$, $T < T_c$ (C相) では $|K_b|$ は不変。
- (b) $H_b \leq 5 \text{ kOe}$, $T_{c2} < T < T_{c1}$ (A相) では $|K_b|$ は減少する。

- (c) $H_b \leq 5$ kOe, $T < T_{c2}$ (B相) では $|K_b|$ は減少。
 (d) $|K_b|$ の減少は NA 相境界 (T_{c1})、CB 相境界 ($H_{a,b}(CB)$) とほぼ一致。

4. $H \parallel c$ (H_c)

- (a) $H_c > 13$ kOe $T < T_c$ (C相) では $|K_c|$ は不変。
 (b) $H_c \leq 13$ kOe, $T_{c2} < T < T_{c1}$ (A相) では $|K_c|$ は不変。
 (c) $2.3 \text{ kOe} \leq H_c \leq 13$ kOe, $T < T_{c2}$ (高磁場 B相) では $|K_c|$ は不変。
 (d) $H_c \leq 2.3$ kOe, $T < T_{c2}$ (低磁場 B相): $|K_c|$ は減少。
 (e) $|K_c|$ の減少は AB 相境界 (T_{c2}) より低温で、CB 相境界 ($H_c(CB)$) より低磁場で起こる。

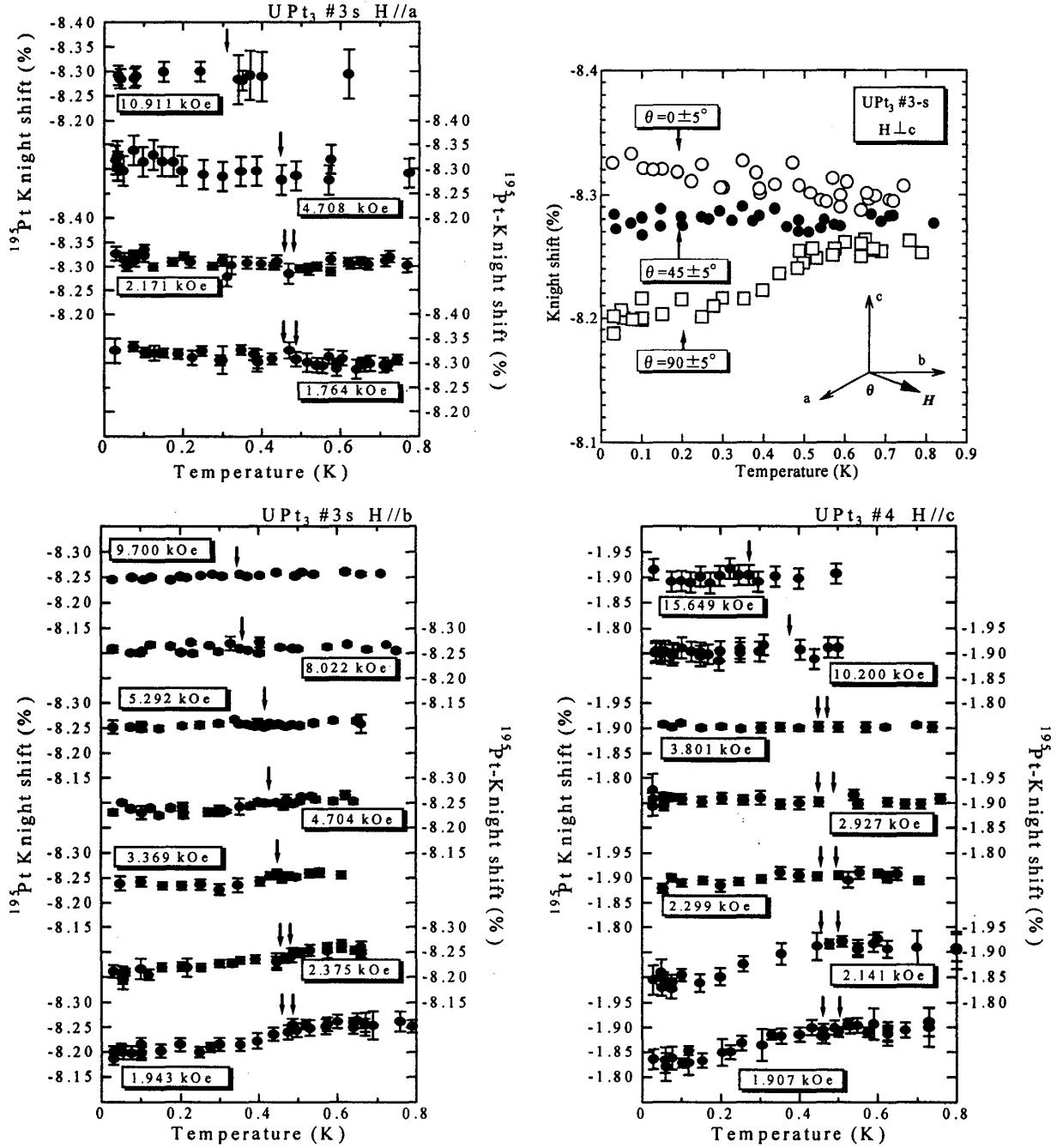


図 7: UPt₃ のナイトシフトの磁場・温度依存性

\mathbf{d} ベクトルの定義は2.4.1章に従い、結晶軸、 a, b, c 軸に対応して $\mathbf{d}=(\mathbf{d}_a, \mathbf{d}_b, \mathbf{d}_c)$ とり、2.4.3章において述べたように $\mathbf{d} \perp \mathbf{H}$ のときナイトシフトは不変で、 $\mathbf{d} \parallel \mathbf{H}$ で減少することを思い出すと、次のように整理できる。

- ♡- A相での秩序変数は $1b, 3b, 4b$ より、 H_b においてのみナイトシフトの減少が観測されたことから、A相でのスピン成分は a - c 面内にあり磁場に追従していることを意味しており、 \mathbf{d}_b 成分のみによって特徴づけられることが分かる。
- ♡- B相では $1c, 2a, 3c, 3d$ より、 \mathbf{d}_b 成分すなわちスピン成分は a - c 面内にあることを意味するが、 $4d$ から \mathbf{d}_c を持たなければならないので、低温・低磁場でのB相では、 \mathbf{d} ベクトルが b および c 軸に凍結された（対スピンは a 軸方向にある）、たとえば $\mathbf{d}_b + i\mathbf{d}_c$ のような互いの位相が $\pi/2$ ずれた2つの \mathbf{d} ベクトル成分によって特徴づけられる非ユニタリーな状態であると結論される。 c 軸方向に磁場を印加した際は、 $4c, 4d$ の結果から分かるように、同一B相において $H_{c, \text{pin}} \sim 2.2 \text{ kOe}$ を境に $|K_c|$ の振る舞いが異なる。前述のように、B相はスピン対が a - c 面内にある（ \mathbf{d}_b ）ことは明らかであるので、低磁場B相で a 軸方向にある対スピンの、 $H_{c, \text{pin}} \sim 2.2 \text{ kOe}$ を境に高磁場B相で c 軸方向に回転し、高磁場B相は $\mathbf{d}_b + i\mathbf{d}_a$ で特徴づけられると考えられる。
- ♡- C相では、 $1a, 3a, 4a$ から分かるように、磁場印加方向に関係なくナイトシフトは T_c 以下で全く変化しない。このことはC相の \mathbf{d} ベクトルは $\mathbf{d} \perp \mathbf{H}$ を保っており、超伝導状態においてもスピン帯磁率は常伝導状態と同じであることを意味する。面内に磁場をかけた際、C相では磁場に追従してスピン対が a - b 面内を回転していることから、 $H_{a,b}$ では \mathbf{d}_c でなければならない。一方、 c 軸に磁場をかけた際、実験的には \mathbf{d} ベクトルを同定することはできないが、 $H_{a,b}$ でB→C転移に伴って $\mathbf{d}_b + i\mathbf{d}_c$ から \mathbf{d}_c になることから類推すると、 H_c の場合はB→C転移に伴って $\mathbf{d}_b + i\mathbf{d}_a$ から \mathbf{d}_a になったと考えると自然に理解でき、 H_c のC相では \mathbf{d}_a であると考えられる。

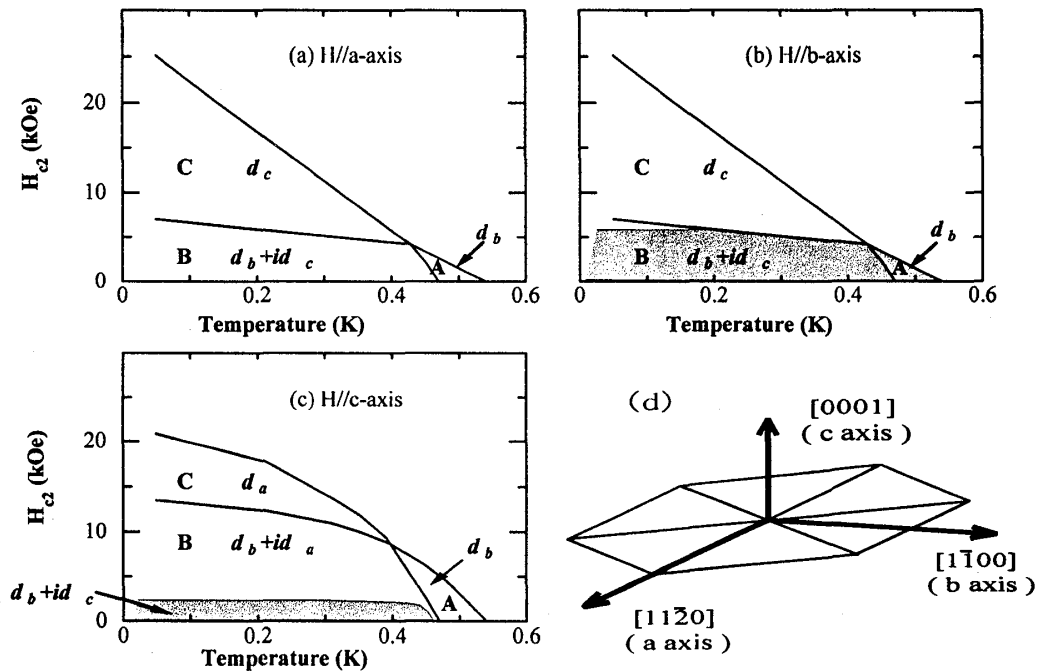


図 8: UPt₃の超伝導相図と秩序変数

このように、ナイトシフトの実験結果からそれぞれの相における秩序変数（スピン成分）がきまり、図8に示すようになる。この結果について、最近、Machida と Ohmi は弱いSOCに基づいてナイトシフトの結果と超伝導多重相図を説明しようと試みている[48]。彼らのシナリオによれば、準弾性的な反強磁性スピン揺らぎは引力相互作用に直接働いて縮退を解く symmetry breaking field (SBF) となり、静的磁気秩序でなくても問題はなく、 b 軸に沿った反強磁性的分極ベクトル \mathbf{M}_Q と \mathbf{d} ベクトルの成分が平行であるとしている。スピン空間における秩序変数の弱い異方性を取り入れた GL 自由エネルギーは、磁場中で

$$F = \sum_{i=a,b,c} \alpha_0 (T - T_c^i) |d_i|^2 + (1/2) \beta_1 (\vec{d} \cdot \vec{d})^2 + (1/2) \beta_2 |\vec{d} \cdot \vec{d}|^2 + (1/2) \delta \chi_F |\vec{H}_{pin} \cdot \vec{d}|^2 + F_{grad} \quad (23)$$

のように書ける。ここで式中最後の2項はそれぞれ \mathbf{d} が結晶格子に凍結される時 $\mathbf{d} \parallel \mathbf{H}$ の磁場によるエネルギー、磁場中での秩序変数の空間変化に関係した gradient 項（これは4重臨界点を作るのに重要である。）である。詳細は文献[48]にあるが、適切な gradient 項の条件を選ぶことによって UPt_3 の相図を作ることができる。図8から分かるように、各相の秩序変数は互いに相関があることに気付くが、彼らのシナリオからすれば当然の結果である。事実、上記式において超伝導転移温度 T_c^i と上部臨界磁場 H_{c2}^i が秩序変数 d_i ($i = a, b, c$) に密接に関係していることが導かれる。彼らのシナリオにおいて重要な点はB相が非ユニタリー・スピン3重項であることを説明できることである。現時点では、彼らの試みは超伝導多重相図とナイトシフトの振る舞いをうまく対応づけているようである。

以上のように、詳細なナイトシフトの実験から秩序変数が奇パリティを持つということだけでなく、超伝導相図との対応、さらには低磁場で非ユニタリーな状態をもつスピン三重項状態であることまで明らかにすることができた。

	γ (mJ/moleK ²)	$\chi(T_c)$	χ_γ (10 ⁻²)	χ_{T1} emu/mole)	$\delta\chi_{obs}$	Configuration
UPt ₃	420	0.9	0.73	0.67	0.006	
		0.48	0.28	0.38	0.007	5f ² (p/f-wave)
UPd ₂ Al ₃	150	1.27	0.20	0.22	0.20	
		0.56	0.20	0.17	0.13	5f ⁶ (d-wave)
UNi ₂ Al ₃	120	1.0	0.17	0.16	?	?
UBe ₁₃	720	1.2	0.99	1.21	(0)	5f ² ? (p/f?)
URu ₂ Si ₂	65	0.15	0.1	0.075	(0)	
		0.46	0.06	0.06	(0)	5f ² ? (p/f?)
CeCu ₂ Si ₂	730	1.2	1	0.87	0.4(SO)	4f ¹ (d-wave)

表 2: 重い電子系超伝導体のスピン帯磁率。 $\chi(T_c)$ は測定値、 χ_γ, χ_{T1} は計算値である。 $\delta\chi$ は実際に測定にかかった減少量を示す。表中の (0) は実際に測定精度内で減少は見られていないが、精度上確定していない可能性がある。また、(SO) は Ferrel-Anderson 機構により $\delta\chi$ の減少が抑えられている可能性があることを意味する。

5 準粒子スピン帯磁率について

最後に、準粒子スピン帯磁率について簡単にコメントをする。UPd₂Al₃ では重いフェルミ流体モデルに基づいて評価した準粒子スピン帯磁率と実際の実験結果はよく一致していた。一方で、UPt₃ では、ナイトシフトの減りは $\delta K_b \sim 0.07\%$ と $\delta K_c \sim 0.08\%$ であり、超伝導反磁性 $H_{dia} \sim -1.5$ Oe ($\sim 0.08\%$) を考慮しても、 χ_s は高々 $\delta\chi = \chi^{qp} \sim 0.99 \sim 1.26 \times 10^{-4}$ emu/mole でしかなくバルク帯磁率の100分の1程度である。では、他のHFSの場合どうであろうか？ 表2に前述の重いフェルミ流体モデルに基づく評価を他のHFSに対しても当てはめてみた。UPd₂Al₃ 以外にd波であることが分かっているCeCu₂Si₂ では計算値は実験値と同程度であることが分かる。また、UBe₁₃ や URu₂Si₂ では常伝導のナイトシフト自体が極めて小さく測定自体が困難な

め現時点ではコメントできないが、明らかにd波とp/f波とでは準粒子スピン帯磁率に違いがあるように思われる。この点に関連して、IkedaとMiyakeは、伝導電子が混成するf-イオンの結晶場基底状態がシングレットである場合状態密度は相関効果によって増強されるが、スピン帯磁率は繰り込まれた重い準粒子による状態密度ではなく繰り込まれていない伝導電子そのものの状態密度にスケールすることを理論的に予想している[49]。これに従えば、 UPd_2Al_3 や CeCu_2Si_2 はそれぞれf-イオンの結晶場基底状態は $5f^3, 4f^1$ のクラームスダブレットであると考えられ、一方、 UPt_3 は $5f^2$ から構成された非クラームス結晶場状態と考えると、観測されたスピン帯磁率の減少を定性的に説明することができる。 UPt_3 において、この異常に小さなスピン帯磁率が非ユニタリースピン三重項という特殊な状態の実現に関係しているのかもしれない。

6 おわりに

NMR実験から、 UPd_2Al_3 は偶パリティ・スピン1重項(d波)、 UPt_3 は奇パリティ非ユニタリー・スピン3重項(p/f波)の異方的超伝導であることが明らかとなった。とくに、 UPt_3 は固体電子系では初めて見つかったトリプレット超伝導体であることを強調しておく。超伝導体のパリティを決定する直接的な手段としては、NMRのほかには μSR や偏極中性子散乱(殆ど例がない)があるが、今後もパリティの決定でNMRが重要な役割を担うであろうことは疑いがないように思う。NMRは核のまわりの電子状態を超微細相互作用を通じて見ているので、場合によってはバン・ブレック帯磁率のみを観測することがあり注意を要する面もあるが、 μSR や偏極中性子散乱の結果を相補的に使うことでNMRは超伝導のパリティ決定でさらに強力な手段となるだろう。

7 謝辞

本稿は、筆者が大阪大学在籍中に基礎工学部・朝山邦輔教授、北岡良雄教授のご指導のもとに行った研究についてまとめたものであり、両教授に感謝の意を表します。また、本研究は文部省科学研究費補助金・重点領域『強相関伝導系の物理』の補助のもとに行われ、筆者は日本学術振興会より研究補助をうけ悉く研究を遂行することができましたこと感謝致します。本研究を遂行する上で、 UPt_3 については、大阪大学・大貫惇睦教授、木村憲彰氏(現・東北大学)、日本原子力研究所・山本悦嗣氏、芳賀芳範氏、富山県立大・前沢邦彦教授との共同研究であり、 UPd_2Al_3 はT.H.Darmstad・C.Geibel氏、F.Steglich教授との共同研究であり、各氏に感謝いたします。また、理論的な面でご教授下さった町田一成教授、大見哲巨教授、三宅和正教授に感謝します。また、阪大在籍当時、お世話になった石田憲二氏、鄭国慶氏、中村浩一氏、池田浩章氏ならびに朝山研究室のみなさんに感謝します。

参考文献

- [1] F. Steglich *et al*, Phys.Rev.Lett. **43**, 1892 (1979).
- [2] H.R. Ott, *et al*, Phys.Rev.Lett.**50**,1595(1983).
- [3] G.R.Stewart *et al*, Phys.Rev.Lett.**52**,679(1984).
- [4] M.B.Maple *et al*, Phys.Rev.Lett.**56**,185(1986).
- [5] C.Geibel *et al*, Z.Phys.**B83**,305(1991).
- [6] C.Geibel *et al*, Z.Phys.**B84**,1(1991).
- [7] K.Ueda *et al*, J.Phys.Soc.Jpn.**56**,867(1987); Y.Kitaoka *et al*, Jpn.J.Appl.Phys.Suppl.**26**,1221(1987).
- [8] M.Kyogaku *et al*, J.Phys.Soc.Jpn.**62**,4016(1993); J.Phys.Soc.Jpn.**61**,2660(1992); Physica **B186&188**,285(1993).
- [9] H.Tou *et al*, J.Phys.Soc.Jpn.**64**,725(1995).
- [10] Y.Kohori *et al*, Physica **B206&207**,622(1995); Solid state commun.(1995).
- [11] H.Tou *et al*, Phys.Rev.Lett.**77**,1374(1996).
- [12] Y.Kohori *et al*, J.Phys.Soc.Jpn.**56**,2263(1987); J.Mag.Mag.Mater.**76&77**,478(1988).
- [13] H.R. Ott, *et al*, Phys.Rev.Lett.**52**,679(1984).

- [14] Y.Kohori, *et al*, J.Phys.Soc.Jpn.**63**,().
- [15] N.Sato, *et al*, J.Phys.Soc.Jpn.**63**,().
- [16] A.Krimmel, Z.Phys.B-Cond.Matter.**86**,161(1992).
- [17] A.Schröder, Phys.Rev.Lett.**72**,136(1994).
- [18] G.Aeppli *et al*, Phys.Rev.Lett.**60**,615(1988); Phys.Rev.Lett.**63**,676(1989).
- [19] *et al*, Phys.Rev.Lett.**58**,1987(1987).
- [20] R.A.Fisher *et al*, Phys.Rev.Lett.**62**,1441(1989); K.Hasselbach *et al*, Phys.Rev.Lett.**63**,93(1989).
- [21] たとえば、A.J.Legget, Rev.Mod.Phys.**47**,331(1975).
- [22] UPt₃の最近のレビューとして、藤 他、固体物理**31**,763(1996).
- [23] K.Machida and M.Ozaki, Phys.Rev.Lett.**71**,214(1993).
- [24] K. Machida *et al*, J.Phys.Soc.Jpn.**64**,1064(1995).
- [25] C.H. Choi and J.A.Sauls, Phys.Rev.Lett.**66**,484(1991).
- [26] R. Joynt *et al*, Phys.Rev.**B42**,2014(1990); M.E.Zhitomirsky and I.A.Luk'yananchuk, Sov.Phys.JETP Lett.**58**,131(1993).
- [27] K.Yosida, Phys.Rev.**110**,769(1958).
- [28] P.W.Anderson and P.Morel, Phys.Rev.**123**,1911(1961); R.Balian and N.R.Werthamer, Phys.Rev.**131**,1553(1963).
- [29] S. Schmitt-Rink, K. Miyake, and C.M. Varma, Phys. Rev. Lett. **57**, 2575 (1986); K. Miyake, private communication ; Y. Kitaoka, K. Ishida, and K. Asayama, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2052(1994).
- [30] M.Sigrist and K.Ueda, Rev.Mod.Phys.**63**,239(1991).
- [31] G.E.Volovik and L.P.Gor'kov, Sov.Phys.JETP.**61**,843(1985).
- [32] P.W.Anderson, Phys.Rev.**B30**,4000(1984).
- [33] R. Balian, and N.R. Werthamer, Phys. Rev. **131**, 1553 (1963).
- [34] K.Matsuda *et al*, Phys.Rev.**B55**,15223(1997).
- [35] J.Flouquet, S.Kambe, 私信 ; 最近グルノーブルの μ SR実験において μ SR共鳴周波数をNMR周波数から中性子散乱周波数まで変えて実験を行った結果、反強磁静的準弾静的スピンの揺らぎであることが確認されたようである。
- [36] K.Ishida *et al*, Physica **C179**,29(1991); J.Phys.Soc.Jpn. **62**,2803(1993).
- [37] R. Feyerherm *et al*, Phys.Rev.Lett.**73**,1849(1994).
- [38] A.Amato *et al*, Eurphys.Lett.**19**,127(1992).
- [39] P.W.Anderson, Phys.Rev.Lett.**3**,325(1959).
- [40] K.Oda *et al*, J.Phys.Soc.Jpn,**63**,3115(1994).
- [41] たとえば $5f^2$ である場合 $g_J = 4/5$, $J = 5/2$ となるが、これは f が局在した描像であり、 T_K 以下では重いフェルミ流体に縮退しているため必ずしも正しくはないと考えられる。つまり、実際に観測される帯磁率は T_K より低い結晶場最低レベルによるものであると考える方が自然である。また、 $R \sim 1$ と採ったことについて、実際に、紺谷等によってなされた f^1 の理論計算によれば重いフェルミ流体における質量増強因子は磁氣的増強因子と同程度 ($R \sim 1.2$) であることが報告されており [42]、この評価は妥当であると考えられる。
- [42] H.Kontani and K.Yamada, J.Phys.Soc.Jpn,**65**,172(1996)
- [43] G.M.Luke *et al*, Phys.Rev.Lett.**71**,1446(1993); Physica **B186**,264(1993).
- [44] R.H.Heffner *et al*, Phys.Rev.Lett.**57**,1255(1986).
- [45] 六方晶の場合厳密には b 軸は存在しないが、ここでは便宜上、結晶学的な表記 $[11\bar{2}0]$, $[1\bar{1}00]$, $[0001]$ をそれぞれ a -, b - c -軸として定義する。
- [46] P.Pincus *et al*, Phys.Lett.**13**,22(1964); この式は正方格子に対する表記であるが、三角格子の場合でも同程度であると考えられる。
- [47] K.Tenya *et al*, Phys.Rev.Lett.**77**,3193(1996).
- [48] T.Ohmi and K.Machida, J.Phys.Soc.Jpn, **65**,4018(1996); *ibid.* J.Phys.Soc.Jpn,**65**,3456 (1996); preprint.
- [49] 池田浩章, 大阪大学・博士学位論文 (1997); H.Ikeda and K.Miyake, preprint

尚、本稿を書くにあたり、NMRについては「遍歴電子系の磁性と超伝導」(裳華房)中の朝山先生記述の章を、また、異方的超伝導については山田・大見先生共著の「新物理学シリーズ28、超流動」(培風館)を参考にしました。